

## ARTIFACT SHEET

Enter artifact number below. Artifact number is application number + artifact type code (see list below) + sequential letter (A, B, C ...). The first artifact folder for an artifact type receives the letter A, the second B, etc.. Examples: 59123456PA, 59123456PB, 59123456ZA, 59123456ZB

Indicate quantity of a single type of artifact received but not scanned. Create individual artifact folder/box and artifact number for each Artifact Type.

<input type="checkbox"/>	CD(s) containing:	<input type="checkbox"/>
	computer program listing	
	Doc Code: Computer	Artifact Type Code: P
	pages of specification	
	and/or sequence listing	<input type="checkbox"/>
	and/or table	
	Doc Code: Artifact	Artifact Type Code: S
	content unspecified or combined	<input type="checkbox"/>
	Doc Code: Artifact	Artifact Type Code: U

<input type="checkbox"/>	Stapled Set(s) Color Documents or B/W Photographs
	Doc Code: Artifact    Artifact Type Code: C

<input type="checkbox"/>	Microfilm(s)
	Doc Code: Artifact    Artifact Type Code: F

<input type="checkbox"/>	Video tape(s)
	Doc Code: Artifact    Artifact Type Code: V

<input type="checkbox"/>	Model(s)
	Doc Code: Artifact    Artifact Type Code: M

<input type="checkbox"/>	Bound Document(s)
	Doc Code: Artifact    Artifact Type Code: B

<input type="checkbox"/>	Confidential Information Disclosure Statement or Other Documents marked Proprietary, Trade Secrets, Subject to Protective Order, Material Submitted under MPEP 724.02, etc.
	Doc Code: Artifact    Artifact Type Code X

<input type="checkbox"/>	Other, description: _____
	Doc Code: Artifact    Artifact Type Code: Z

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(5)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 07 d

A 01 n, 9/12

DEUTSCHES PATENTAMT



(6)

Deutsche Kl.: 12 p, 4/01  
45 l, 9/12

B6

(10)

(11)

(21)

(22)

(45)

## Offenlegungsschrift 1953 149

Aktenzeichen: P 19 53 149.8

Anmeldetag: 22. Oktober 1969

Offenlegungstag: 6. Mai 1970

Ausstellungspriorität: —

(4)

Unionspriorität

(3)

Datum:

1. November 1968

(3)

Land:

Schweiz

(31)

Aktenzeichen:

16333-68

(54)

Bezeichnung:

Mikrobizide Mittel

(61)

Zusatz zu:

—

(62)

Ausscheidung aus:

—

(71)

Anmelder:

Ciba AG, Basel (Schweiz)

Vertreter:

Redies, Dr.-Ing. Dr. jur. Franz;  
Redies, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat. Bernd; Türk, Dr. Dietmar;  
Gille, Dipl.-Ing. Christian; Patentanwälte, 4000 Düsseldorf-Benrath

(72)

Als Erfinder benannt:

Janiak, Dr. Stefan, Basel (Schweiz)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

BEST AVAILABLE COPY

DT 1953 149

resten), vorzugsweise aber 1 bis 4 resp. 2 bis 4 Kohlenstoff-  
atome. Diese Reste können verzweigt oder geradkettig, unsub-  
stituiert oder substituiert sein.  
Die Cycloalkyle enthalten vorzugsweise 3 bis 6 Kohlenstoff-  
atome im Ring.

Unter Halogen sind F, Cl, Br und J-Atome zu verstehen.  
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung kommen als C<sub>1-4</sub>-Alkyl-,  
C<sub>2-4</sub>-Alkenyl- und C<sub>2-4</sub>-Alkinylreste bevorzugt beispielsweise  
Methyl, Trifluormethyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, n-, i-,  
sek., -tert.- Butyl, Allyl, Methylallyl, Chlorallyl, Methyl-  
propenyl, Propenyl oder iso-Butenyl in Frage.

Die Substituenten an den Alkyl-, Alkenyl-, Alkinyl-,  
Alkyl-, Alkoxy-, Alkylthio- und Phenylresten können erster  
oder zweiter Ordnung sein. Unter Substituenten erster Ordnung  
sind dabei basizitätsverstärkende Elektronendonatoren zu  
verstehen. Dabei kommen u.a. folgende Gruppen in Betracht:  
Halogenatome, wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod; Alkoxy- und  
Alkylthiogruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, die ver-  
zweigt oder unverzweigt sein können, vorzugsweise jedoch  
unverzweigt sind und 1 bis 2 Kohlenstoffatome aufweisen;  
niedere Alkoxyalkylengruppen, wobei die oben gegebenen De-  
finitionen auch hier zutreffen; prim., sek. und insbesondere  
tert. Aminogruppen, wobei niedrigere Alkyl- und Alkanolgruppen  
bevorzugte Substituenten sind; Hydroxyl- und Mercaptogruppen.  
Die Phenylreste können auch durch Alkyl-, mono- und di-Halo-  
Genalkylgruppen, wobei die oben angegebenen Definitionen auch

009819/1907

1953149

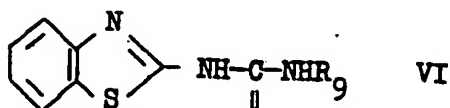
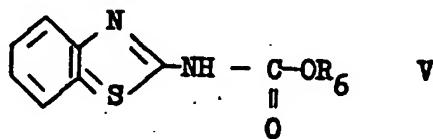
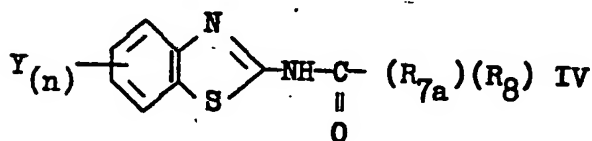
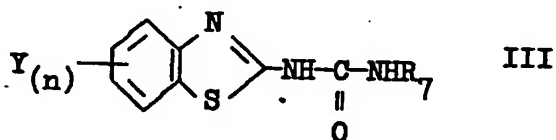
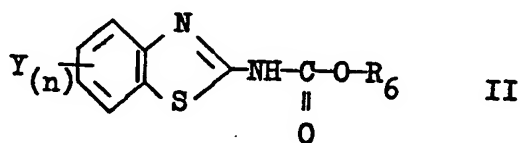
- 3 -

- 5 -

R	R'	R''	R'''	R'V
-NHCH <sub>2</sub> -CHS	Cl	H	H	H
-NH-CH $\begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$	Cl	H	H	H
-NH-CH $\begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	Cl	H	H	H
-NH-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
-NH-CH <sub>2</sub> -CNS	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
-NH-CH $\begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
-NH-CH $\begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
-NH-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	H	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
-NH-CH <sub>2</sub> -CNS	H	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
-NH-CH $\begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$	H	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
-NH-CH $\begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	H	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
-NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H
-NH-CH <sub>2</sub> -CHOCH <sub>3</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
-NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	H	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
-NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	Cl	H	H	H
-NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
-NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
-NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	H	H
-NH-CH $\begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{cases}$	H	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
-NH-CH <sub>2</sub> -CNS	H	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H

hier gelten, substituiert sein. Unter Substituenten zweiter Ordnung sind azifizierende Elektronenacceptoren zu verstehen. Dabei kommen u.a. folgende Gruppen in Betracht: Nitroso-, Nitro- und Cyanogruppen; tri-Halogenalkylgruppen, worin Halogen vorzugsweise F oder Cl bedeutet: niedere Alkylsulfinyl-, niedere Alkylsulfonylgruppen, die einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 4, vorzugsweise einen unverzweigten Alkylrest mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen aufweisen.

Von besonderer Bedeutung sind Verbindungen der Formel



009819/1987

enthalten, gegebenenfalls zusammen mit einem flüssigen oder festen Träger oder andern Zuschlagstoffen.

In der Formel I bedeuten

$Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$  und  $Y_4$  je ein Wasserstoff- oder Halogenatom, ein Alkyl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Carboxy-, Carboxyalkyl-, Cyan-, Rhodan-, Nitro-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureamid-, Monoalkylsulfonsäureamid-, Dialkylsulfonsäureamid- oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest;

$R_1$  Wasserstoff oder ein Alkylrest;

$R_2$  die Gruppe  $-OR_3$ ,  $-NH-R_4$  oder  $-N(R_4)(R_5)$ ;

$R_3$  ein Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest;

$R_4$  Wasserstoff oder einen Alkylrest;

$R_5$  ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Alkoxy- oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest und

$R_4$  und  $R_5$  zusammen mit dem mit ihnen verbundenen N-Atom 3- bis 7- gliedrigen, heterocyclischen Ring bilden;

mit der Massgabe, dass wenn  $R_4$  ein Methylrest bedeutet; einer der Substituenten  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$  und  $Y_4$  von Wasserstoff verschieden ist.

Die für  $Y_1$  bis  $Y_4$ ,  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  und  $R_5$  in Frage kommenden Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Alkoxy oder Alkylthioesterne enthalten 1 bis 18 resp. 2 bis 18 (bei den Alkenyl- resp. Alkynyl-

1953149

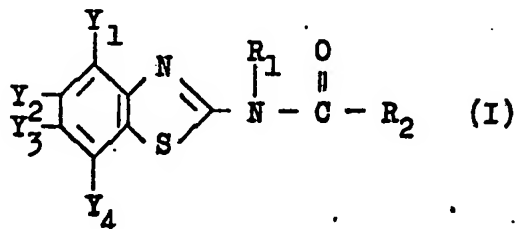
CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, BASEL (SCHWEIZ)

Case 6585/E

DEUTSCHLAND

Mikrobizide Mittel

Die Erfindung betrifft mikrobizide Mittel, welche  
als Wirkstoffe Verbindungen der allgemeinen Formel



009819/1907



in den Formeln II bis VI bedeuten

Y eine durch n bestimmte Anzahl gleiche oder verschiedene Halogenatome, C<sub>1-4</sub> Alkyl-, C<sub>1-4</sub> Alkoxy-, C<sub>1-4</sub> Alkylthio-, Carboxy C<sub>1-4</sub> Alkyl- oder Nitrogruppen;

n die ganzen Zahlen 1 bis 4

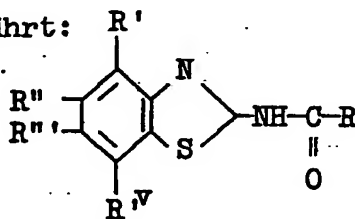
R<sub>6</sub> ein C<sub>1-4</sub> Alkyl, C<sub>2-4</sub> Alkenyl- oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest

R<sub>7a</sub> und R<sub>8</sub> einen C<sub>1-18</sub> Alkylrest oder einen 3- bis 6- gliedrigen Cycloalkylrest

R<sub>9</sub> einen C<sub>2-18</sub> Alkylrest oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest.

Als Beispiele geeigneter Verbindungen der Formeln

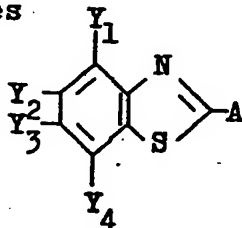
I bis VI seien die folgenden aufgeführt:



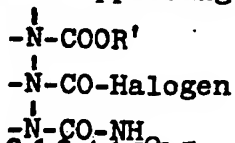
R	R	R''	R'''	R'V
-NH-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H
-NH-CH <sub>2</sub> -CNS	H	H	H	H
-NH-CH<OCH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H
-NH-CH<OCH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
-NH-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	Cl	H	H	H

R	R'	R''	R'''	R''V
-NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CNS	Cl	H	H	H
-NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CNS	H	H	OCH <sub>3</sub>	H
-NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CNS	H	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
-NH-CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	H	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
-NH-CH <sub>2</sub> CNO	Cl	H	H	H
-NH-CH <sub>2</sub> CNO	H	H	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H
-NH-CH <sub>2</sub> CNO	H	H	H	H
-NH-CH <sub>2</sub> CNO	H	H	OCH <sub>3</sub>	H

Die Phenylharnstoffe der Formeln I bis VI sind neu und bilden ebenfalls Gegenstand der Erfindung sie werden nach ansich bekannten Methoden hergestellt; beispielsweise durch Reaktion eines aromatischen Restes



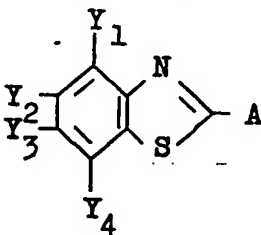
mit einem zweiten Reaktionspartner B, sodass Y<sub>1</sub> bis Y<sub>4</sub> die für die Formel I gegebene Bedeutung haben, während einer der Substituenten A oder B eine Aminkomponente -NH darstellt, in der eine oder beide freien Valenzen an H gebunden sind, sofern sie nicht Bestandteile eines primären oder sekundärenamins sind, und der anderen die Gruppierung



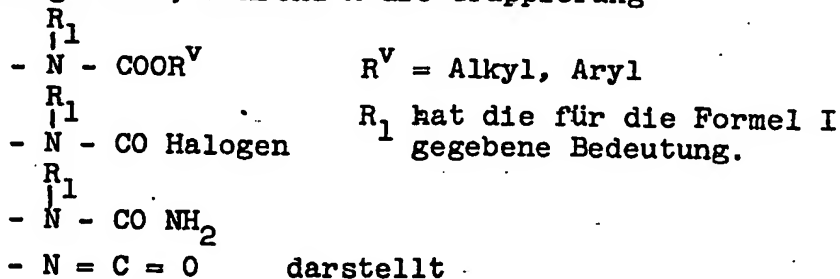
worin  $R'$  ein C-haltiger, leicht abspaltbarer Rest sein kann oder  $A -NH_2$  oder  $-NHR'$  und  $B$  die Gruppierung  $ClCOOR_3$  darstellen, worin  $R_3$  die für die Formel I angegebene Bedeutung hat.

Bevorzugt können die Verbindungen der Formel I hergestellt werden:

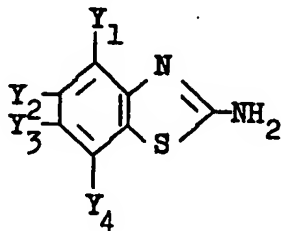
a) durch Reaktion eines aromatischen Restes



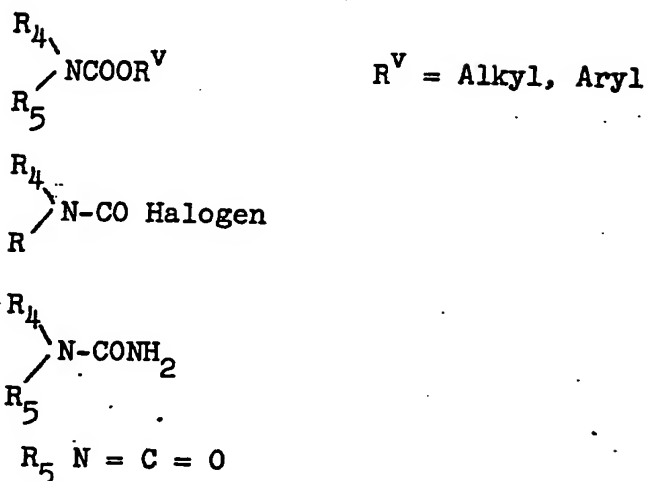
mit einem prim. oder sek. Amin der Formeln  $H_2N \begin{smallmatrix} R_4 \\ R_5 \end{smallmatrix}$ ,  $HNR_5$  die beide zusammen die Harnstoffgruppierung zu bilden vermögen, sodass darin  $Y_1$  bis  $Y_4$ ,  $R_4$  und  $R_5$  die für die Formel I gegebene Bedeutung haben, während  $A$  die Gruppierung



b) Durch Reaktion eines Amins der Formel

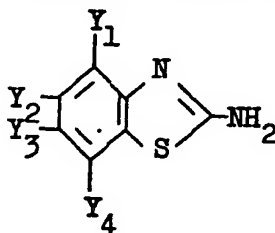


mit einer der Verbindungen der Formeln



Darin haben  $Y_1$  bis  $Y_4$ ,  $R_4$  und  $R_5$  die für die Formel I angegebene Bedeutung.

c) Durch Reaktion eines Amins der Formel



mit einer Verbindung der Formel  $\text{Hal}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}_3$ . Darin haben  $Y_1$  bis  $Y_4$  und  $R_3$  die für die Formel I angegebene Bedeutung und Hal steht für ein F-, Cl-, Br- oder J-Atom.

Die Herstellung der zugrundeliegenden 2-Aminobenzthiazole ist bekannt und wird zusammenfassend in R.C. Elderfield "Heterocyclic compounds", Band 5, beschrieben.

Die Verbindungen der Formel I besitzen eine gute mikrobizide Wirkung gegen Bakterien und Fungi, insbesondere gegen pflanzenpathogene Pilze wie z.B. *Erysiphe cichoracearum* D.C., *Alternaria tenuis* oder *solani*, *Uromyces phaseoli* Pers.

*Piricularia oryzae* Bri. et Cav. und *Botrytis cinerea* Pers.

Die Erfindung bezieht sich auf die Verwendung der Verbindungen der Formel I als Wirkstoffe in mikrobiziden Mitteln.

Die erfindungsgemässen Mittel enthalten, ausser dem Wirkstoff der Formel I einen geeigneten Träger und/oder andere Zuschlagstoffe. Geeignete Träger und Zuschlagstoffe können fest oder flüssig sein und entsprechen den in der Formulierungstechnik üblichen Stoffen, wie z.B. natürlichen oder regenerierten, mineralischen Stoffen, Lösungs-, Verdünnungs-, Dispergier-, Emulgier-, Netz-, Haft-, Verdickungs-, Binde- oder Düngemitteln. Ferner können noch weitere biozide Verbindungen zugesetzt werden. Solche biozide Verbindungen können z.B. der Klasse der Harnstoffe, der gesättigten oder ungesättigten Halogenbenzonitrile, Halogenbenzoesäuren, Phenoxyalkylcarbonsäuren, Carbamate, Triazine, Nitroalkylphenole, org. Phosphorsäureverbindungen, quaternären Ammoniumsalze, Sulfaminsäuren, Arsenate, Arsenite, Borate oder Chlorate angehören. Es ergeben sich somit für die neuen Wirkstoffe zahlreiche Anwendungsformen auf die im folgenden näher eingegangen werden soll: Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen der Verbindungen der allgemeinen Formel I kommen z.B. Mineralölfractionen von hohem bis mittlerem Siedebereich, wie Dieselöl oder Kerosen, Kohlenteeröle und Öle pflanzlicher oder tierischer Herkunft, sowie Kohlenwasserstoffe, wie alkylierte Naphthaline, Tetrahydronaphthalin, Xylole, Cyclohexanol, Keton, ferner chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Trichloräthan und Tetrachloräthan, Trichloräthylen oder Tri- und

Tetrachlorbenzolen einzeln oder in gegenseitiger Kombination in Betracht. Mit Vorteil werden solche Lösungsmittel verwendet, deren Siedepunkt über 100°C liegt.

Wässrige Applikationsformen werden besonders zweckmässig aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Spritzpulvern durch Zusatz von Wasser bereitet. Als Emulgier- oder Dispergiermittel kommen nichtionogene Produkte in Betracht, z.B. Kondensationsprodukte von aliphatischen Alkoholen, Aminen oder Carbonsäuren mit einem langkettigen Kohlenwasserstoffrest von etwa 10 bis 20 Kohlenstoffatomen mit Aethylenoxyd, wie das Kondensationsprodukt von Octadecylalkohol und 25 bis 30 Mol Aethylenoxyd, oder dasjenige von Sojafettsäure und 30 Mol Aethylenoxyd oder dasjenige von technischem Oleylamin und 15 Mol Aethylenoxyd oder dasjenige von Dodecylmercaptan und 12 Mol Aethylenoxyd. Unter den anionaktiven Emulgiermitteln, die herangezogen werden können, seien erwähnt: das Natriumsalz des Dodecylalkoholschwefelsäureesters, das Natriumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, das Kalium- oder Triäthanolaminsalz der Oelsäure oder der Abietinsäure oder von Mischungen dieser Säuren, oder das Natriumsalz einer Petroleumsulfonsäure. Als kationaktive Dispergiermittel kommen quaternäre Ammoniumverbindungen, wie das Cetylpyridiniumbromid, oder das Dioxyäthylbenzyl-dodecylammoniumchlorid in Betracht.

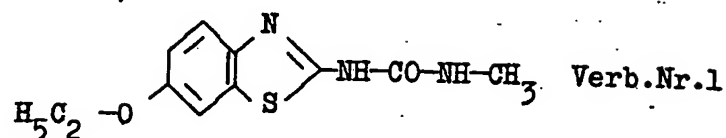
Zur Herstellung von Stäube- und Streumitteln können als feste Trägerstoffe Talkum, Kaolin, Bentonit, Calcium-

carbonat, Calciumphosphat, aber auch Kohle, Korkmehl, Holzmehl, und andere Materialien pflanzlicher Herkunft herangezogen werden. Sehr zweckmässig ist auch die Herstellung der Präparate in granulierter Form. Die verschiedenen Anwendungsformen können in üblicher Weise durch Zusatz von Stoffen, welche die Verteilung, die Haftfestigkeit, die Regenbeständigkeit oder das Eindringungsvermögen verbessern, versehen sein; als solche Stoffe seien erwähnt: Fettsäuren, Harze, Leim, Casein oder Alginat.

In vielen Fällen ist die Anwendung von Granulaten zur gleichmässigen Abgabe von Wirkstoffen über einen längeren Zeitraum von Vorteil. Diese lassen sich durch Lösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, Absorption dieser Lösung durch granuliertes Mineral, z.B. Attapulgit oder  $\text{SiO}_2$  und Entfernen des Lösungsmittels herstellen. Sie können auch so hergestellt werden, dass die Wirkstoffe der Formel I mit polymerisierbaren Verbindungen vermischt werden, worauf eine Polymerisation durchgeführt wird, von der die Aktivsubstanzen unberührt bleiben, und wobei noch während der Polymerisation die Granulierung vorgenommen wird. Der Gehalt an Wirkstoff in den oben beschriebenen Mitteln liegt zwischen 0,01 bis 95%, dabei ist zu erwähnen, dass bei der Applikation aus dem Flugzeug oder mittels andern geeigneten Applikationsgeräten Konzentrationen bis zu 99,5% oder sogar reiner Wirkstoff eingesetzt werden.

Beispiel 1

Herstellung der Verbindung der Formel

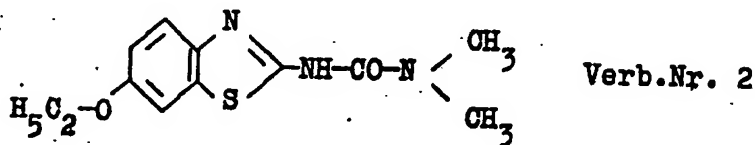


58.2 g [0.3 Mole] 2-Amino-6-äthoxybenzthiazol werden in 450 ml trockenem Benzol suspendiert und auf 80°C erhitzt, wobei die Substanz in Lösung geht. Bei dieser Temperatur werden 20 ml Methylisocyanat zugetropft. Nachdem ca 12 ml Methylisocyanat zugetropft sind, beginnt sich ein Niederschlag abzuscheiden. Hernach wird noch 2 Std. bei 80°C gerührt, dann auf 5°C abgekühlt und das Produkt abgutscht. Dieses fällt bereits analysenrein an.

Smp.: 222-24°C. Ausbeute : 73 g = 97%

Beispiel 2

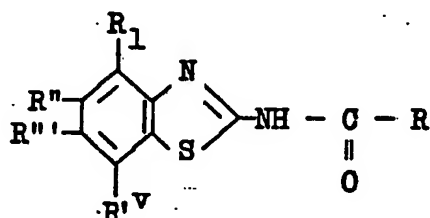
Herstellung der Verbindung der Formel





60 ml Pyridin werden auf 5°C abgekühlt und tropfenweise mit 32,5 g Dimethylcarbaminsäurechlorid versetzt. Zu dieser bei 5°C gehaltenen Mischung werden unter Rühren 58,2 g 2-Amino-6-äthoxybenzthiazol zugegeben, wobei darauf zu achten ist, dass die Temperatur nicht über 50°C steigt. Danach wird die Reaktionsmischung 2 Stunden bei 50°C gehalten. Dann wird unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 500 ml Wasser versetzt und das ausgefallene Produkt abgenußt. Smp.: 173 - 75°C; Ausbeute: 75 g = 93,5%.

Analog wurden die folgenden Verbindungen hergestellt



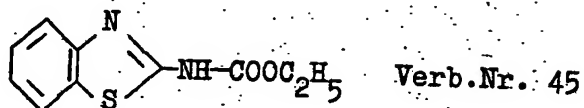
Verb. Nr.	R	R'	R''	R'''	R'V	Smp. °C
3	-NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -n	H	H	H	H	145-47
4	-NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -1	H	H	H	H	180-182
5	-NHC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n	H	H	H	H	132-33
6	-NHC <sub>18</sub> H <sub>37</sub> -n	H	H	H	H	80-85
7	-NHC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> -n	H	H	H	H	100-102
8	-NHC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -n	H	H	H	H	97-99
9	-NH-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	H	H	H	185-87

Verb. Nr.	R	R'	R''	R'''	R''''	Smp. °C
10	-NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OCH <sub>3</sub>	H	H	H	145-48
11	-NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OCH <sub>3</sub>	H	H	Cl	183-85
12	-NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cl	H	H	H	249-52
13	-NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	179-81
14	-NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	Cl	H	< 260
15	-NHC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-OCH <sub>3</sub>	H	< 300
16	-NHCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	H	H	-CH <sub>3</sub>	220-24
17	-NHCH <sub>3</sub>	-OCH <sub>3</sub>	H	H	H	201-3
18	-NHCH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	243-47
19	-NHCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	H	Cl	275 zers.
20	-NHCH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	200-202
21	-NHCH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	Cl	248-50 zers.
22	-NHCH <sub>3</sub>	-Cl	H	H	H	255 zers.
23	-NHCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	H	H	-CH <sub>3</sub>	257 zers.
24	-NHCH <sub>3</sub>	H	H	$\overset{\text{O}}{\parallel}$ -C-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	256-60
25	-NHCH <sub>3</sub>	H	H	-OCH <sub>3</sub>	H	297-298
26	-NHCH <sub>3</sub>	H	H	Cl	H	< 270
27	-NHCH <sub>3</sub>	H	H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	222-24
28	-NHCH <sub>3</sub>	H	H	-CH <sub>3</sub>	H	270-75
29	-NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>n</sup>	H	-CH <sub>3</sub>	H	-NO <sub>2</sub>	209-12
30	-NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>n</sup>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	156-58
31	-NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> <sup>n</sup>	H	H	$\overset{\text{O}}{\parallel}$ -C-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	181-83

Verb. Nr.	R	R'	R''	R'''	R' <sup>v</sup>	Smp. °C
32	-NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> n	-OCH <sub>3</sub>	H	H	-CH <sub>3</sub>	171-73
33	-NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> n	-OCH <sub>3</sub>	H	H	H	80-85
34	-NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> n	-OCH <sub>3</sub>	H	H	Cl	165-68
35	-NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> n	H	H	-OCH <sub>3</sub>	H	163-65
36	-NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> n	-Cl	H	H	H	198-99
37	-NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> n	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	169-71
38	-NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> n	H	H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	166-67
39	-NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> 1	H	H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	180-84
40	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	-OCH <sub>3</sub>	H	210-215
41	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	-SCH <sub>3</sub>	H	105-107
42	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	Cl	H	210 zers.
43	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	181
44	-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	173-75

Beispiel 3

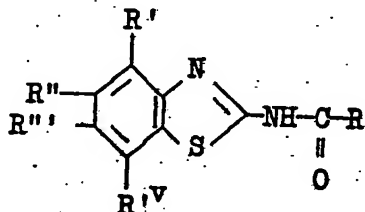
Herstellung der Verbindung der Formel



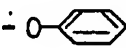
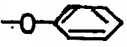
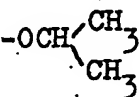
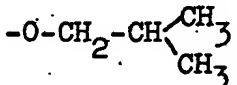
Verb.Nr. 45

45,6 g [0.3 Mole] 2-Amino- benzthiazol werden in 450 ml trockenem Essigsester gelöst und mit 24 ml trockenem Pyridin versetzt. Bei Raumtemperatur werden 36 g Chlorameisensäure-äthylester zugetropft. Ueber Nacht wird ausgerührt, die organische Phase im Scheidetrichter mit Wasser, Natriumbicarbonat-Lösung und mit gesättigter Kochsalzlösung neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck zur Trockene eingedampft. Smp. 198-200°C (aus Alkohol); Ausbeute: 62 g = 91 %.

Analog werden folgende Verbindungen der allgemeinen Formel



hergestellt

Verb.Nr.	R	R'	R''	R'''	R' <sup>V</sup>	Smp. °C
46		H	H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	237 zers.
47		H	H	H	H	195-97
48		H	H	H	H	185-87
49	-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> -n	H	H	H	H	158-60
50	-OCH <sub>2</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	H	H	H	H	183-85
51		H	H	H	H	176-78
52	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Br	H	H	H	H	216-18
53	-OCH <sub>3</sub>	H	H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	230-32
54	-OCH <sub>3</sub>	H	H	-Cl	H	299
55	-OCH <sub>3</sub>	H	H	H	H	210 zers.
56	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	193-95

Beispiel 4Stäubemittel

Gleiche Teile eines erfindungsgemässen Wirkstoffes und gefällte Kieselsäure werden fein vermahlen. Durch Vermischen mit Kaolin oder Talkum können daraus Stäubemittel mit bevorzugt 1-6% Wirkstoffgehalt hergestellt werden.

Spritzpulver

Zur Herstellung eines Spritzpulvers werden beispielsweise die folgenden Komponenten gemischt und fein vermahlen:

- 50 Teile Wirkstoff gemäss vorliegender Erfindung
- 20 Teile Hisil (hoch adsorptive Kieselsäure)
- 25 Teile Bolus alba (Kaolin)
- 1,5 Teile 1-benzyl-2-stearyl-benzimidazol-6,3'-disulfonsaures Natrium.
- 3,5 Teile Reaktionsprodukt aus p-tert. Octylphenol und Aethylenoxyd.

Emulsionskonzentrat

Gut lösliche Wirkstoffe können auch als Emulsionskonzentrat nach folgender Vorschrift formuliert werden:

- 20 Teile Wirkstoff
- 70 Teile Xylol
- 10 Teile einer Mischung aus einem Reaktionsprodukt eines Alkylphenols mit Aethylenoxyd und Calcium-dodecylbenzolsulfonat

werden gemischt. Beim Verdünnen mit Wasser auf die gewünschte Konzentration entsteht eine spritzfähige Emulsion.

#### Granulate

7,5 g eines der Wirkstoffe der Formel I werden in 100 ml Aceton gelöst und die so erhaltene acetonische Lösung auf 92 g granuliertes Attapulgit (Mesh size: 24/48 Maschen/inch) gegeben. Das Ganze wird gut vermischt und das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Man erhält ein Granulat mit 7,5 % Wirkstoffgehalt.

Beispiel 5Fungizidprüfunga) Gurkenmehltau *Erysiphe cichoracearum* D.C.

Im Gewächshaus wurden Zucchettipflanzen angezogen und einmal prophylaktisch mit wässrigen Spritzbrühen, enthaltend je 0.1 % der Testwirkstoffe, besprüht. Zwei Tage nachher wurden die so behandelten Pflanzen mit Sporen von *Erysiphe cichoriacearum* DC. infiziert. Nach 12-14 Tagen anschliessender Inkubation im Gewächshaus wurden die behandelten Pflanzen auf Pilzbefall untersucht.

<u>Resultate</u> <u>Wirkstoff Nr.</u>	<u>% Pilzbefall</u>
3	0
4	20
12	0
22	0
36	0
55	0

Die unbehandelten Kontrollpflanzen waren zu 100% mit Pilzen befallen.

b) Bohnenrost *Uromyces phaseoli*

Im Gewächshaus wurden Bohnenpflanzen angezogen und einmal prophylaktisch mit wässrigen Spritzbrühen enthaltend je 0.1 % der Testwirkstoffe, besprüht. Zwei Tage nachher wurden



die so behandelten Pflanzen mit Uredosporen von Uromyces phaseoli (Pers.) Wint. infiziert und für 2 Tage in eine Feuchtkammer verbracht. Nach 10-14 Tagen anschliessender Inkubation im Gewächshaus wurden die behandelten Pflanzen auf Pilzbefall untersucht.

<u>Resultate</u> <u>Wirkstoff Nr.</u>	<u>% Pilzbefall</u>
5	10
35	0
40	0

Die unbehandelten Kontrollpflanzen waren zu 100% mit Pilzen befallen.

c) Graufäule Botrytis cinerea Pers.

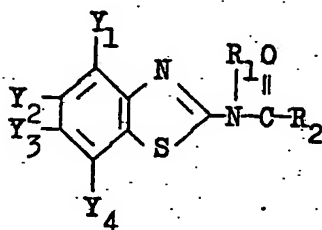
Frisch geschnittene Rebenblätter der Sorte Riesling & Sylvaner werden mit wässrigen Brühen enthaltend je 0.1 % der Testwirkstoffe, besprüht, Nach Trocknen des Spritzbeläges werden die Blätter mit einer wässrigen Konidiensuspension von Botrytis cinerea Pers. infiziert und in einer Feuchtschale inkubiert. Nach 4 Tagen werden die behandelten Rebenblätter auf Pilzbefall untersucht.

<u>Resultate</u> <u>Wirkstoff Nr.</u>	<u>% Pilzbefall</u>
31	0
45	0
48	0

Die unbehandelten Blätter waren zu 100 % mit Pilzen befallen.

# Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel



worin bedeuten

$Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$  und  $Y_4$  je ein Wasserstoff - oder Halögenatom, einen Alkyl, Alkoxy-, Alkylthio, Carboxy-, Carboxyalkyl-, Cyan-, Rhodan-, Nitro-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureamid-, Monoalkylsulfonsäureamid-, Dialkylsulfonsäureamid- oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest;

$R_1$  Wasserstoff oder einen Alkylrest;

$R_2$  die Gruppe  $-OR_3$ ,  $-NH-R_4$  oder  $-N(R_4)(R_5)$ ;

$R_3$  einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl- oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest;

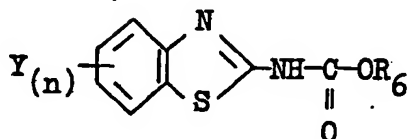
$R_4$  Wasserstoff oder einen Alkylrest;

$R_5$  ein Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Alkoxy- oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest und

$R_4$  und  $R_5$  zusammen mit dem mit ihnen verbundenen N-Atom einen 3- bis 7- gliedrigen, heterocyclischen Ring;

mit der Massgabe, dass wenn  $R_4$  ein Methylrest bedeutet, einer der Substituenten  $Y_1$ ,  $Y_2$ ,  $Y_3$  und  $Y_4$  von Wasserstoff verschieden ist.

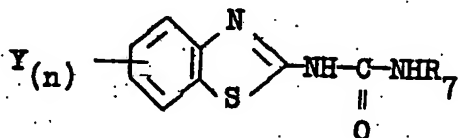
2. Verbindungen gemäss Patentanspruch 1 der allgemeinen Formel



worin bedeuten

- Y eine durch n bestimmte Anzahl gleiche oder verschiedene Halogenatome, C<sub>1-4</sub> Alkyl-, C<sub>1-4</sub> Alkoxy-, C<sub>1-4</sub> Alkylthio-, Carboxy C<sub>1-4</sub> Alkyl- oder Nitrogruppen;  
 n die ganzen Zahlen 1 bis 4 und  
 R<sub>6</sub> einen C<sub>1-4</sub> Alkyl-, C<sub>2-4</sub> Alkenyl- oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest.

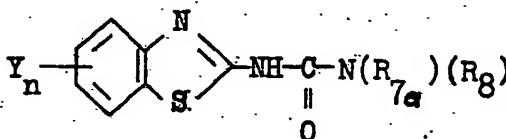
3. Verbindungen gemäss Patentanspruch 1 der allgemeinen Formel



worin bedeuten

- Y eine durch n bestimmte Anzahl gleiche oder verschiedene Halogenatome, C<sub>1-4</sub> Alkyl-, C<sub>1-4</sub> Alkoxy-, C<sub>1-4</sub> Alkylthio-, Carboxy C<sub>1-4</sub> Alkyl- oder Nitrogruppen;  
 n die ganzen Zahlen 1 bis 4 und  
 R<sub>7</sub> einen C<sub>1-18</sub> Alkyl- oder 3- 6- gliedrigen Cycloalkylrest

4. Verbindungen gemäss Patentanspruch 1 der allgemeinen Formel



worin bedeuten

Y eine durch n bestimmte Anzahl gleiche oder verschiedene

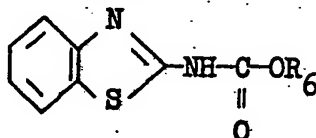
Halogenatome, C<sub>1-4</sub> Alkyl-, C<sub>1-4</sub> Alkoxy-, C<sub>1-4</sub>

Alkylthio-, Carboxy C<sub>1-4</sub> Alkyl- oder Nitrogruppen;

n die ganzen Zahlen 1 bis 4 und

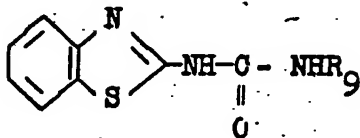
R<sub>7a</sub> und R<sub>8</sub> je ein C<sub>1-18</sub> Alkylrest.

5. Verbindungen gemäss Patentanspruch 1 der allgemeinen Formel



worin R<sub>6</sub> die gleiche Bedeutung wie im Patentanspruch 2 hat.

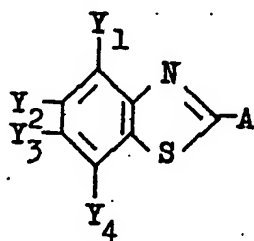
6. Verbindungen gemäss Patentanspruch 1 der allgemeinen Formel



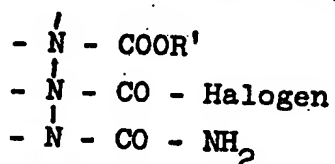
009819/1907

worin R<sub>9</sub> einen C<sub>2-18</sub> Alkylrest oder einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest bedeutet.

7. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen gemäss Patentanspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man einen aromatischen Rest



worin  $Y_1$  bis  $Y_4$  die für die Formel I gegebene Bedeutung haben mit einem Reaktionspartner B zur Reaktion bringt, wobei einer der Substituenten A oder B eine Aminkomponente  $-NH$  darstellt, in der eine oder beide freien Valenzen an H gebunden sind, sofern sie nicht Bestandteile eines primären oder sekundären Amins sind, und der andere die Gruppierung



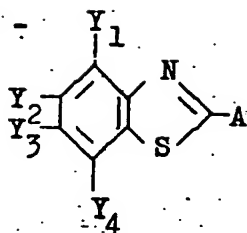
oder



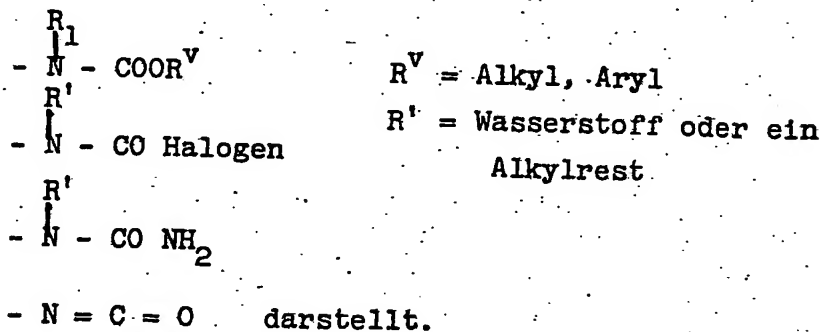
worin  $R'$  ein C-haltiger, leicht abspaltbarer Rest sein kann oder  $A - NH_2$  oder  $-NHR'$  und B die Gruppierung  $ClCOOR_3$  darstellt, worin  $R_3$  die für die Formel I angegebene Bedeutung hat.

8. Verfahren zur Herstellung gemäss Patentanspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man einen aromatischen Rest der Formel

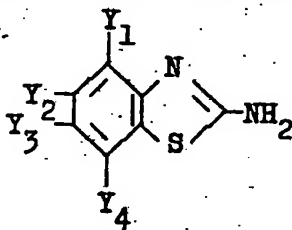
- 27 -



mit einem prim. oder sek. Amin der Formeln  $H_2N-R_5$   $HN \begin{matrix} \swarrow R_4 \\ \searrow R_5 \end{matrix}$  zur Reaktion bringt, sodass in den Formeln  $Y_1$  bis  $Y_4$   $R_4$  und  $R_5$  die in Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung, während A die Gruppierung



9. Verfahren zur Herstellung gemäss Patentanspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Amin der Formel

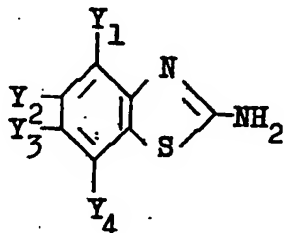


mit einer der Verbindungen der Formeln



zur Reaktion bringt, sodass in den Formeln  $Y_1$  bis  $Y_4$ ,  $R_4$  und  $R_5$  die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung.

10. Verfahren zur Herstellung gemäss Patentanspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Amin der Formel



mit einer Verbindung der Formel  $\text{Hal} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OR}_3$  zur Reaktion bringt, sodass in den Formeln  $\text{Y}_1$  bis  $\text{Y}_4$  und  $\text{R}_3$  die im Patentanspruch 1 angegebene Bedeutung und Hal für ein F-, Cl-, Br- oder J-Atom steht.

11. Mikrobizides Mittel, welches als Wirkstoff eine Verbindung gemäss Patentanspruch 1 enthält.
12. Mittel gemäss Patentanspruch 11, welches einen festen oder flüssigen Träger und weitere biozide Verbindungen enthält.
13. Mittel gemäss Patentanspruch 11, welches als Wirkstoff eine Verbindung gemäss den Patentansprüchen 2 bis 6 enthält.
14. Verwendung der Verbindungen gemäss Patentanspruch 1 zur Bekämpfung von Bakterien und Fungi.
15. Verwendung gemäss Patentanspruch 14 zur Bekämpfung von pflanzenpathogenen Fungi.
16. Verwendung gemäss Patentanspruch 15 zur Bekämpfung von *Erysiphe cichoracearum* D.C., *alternaria tenuis* oder *solani*, *Uromyces phaseoli* Pers., *Piricularia oryzae* Bri et Cav. und *Botrytis cinerea* Pers.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**